

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4852031号

(P4852031)

(45) 発行日 平成24年1月11日 (2012. 1. 11)

(24) 登録日 平成23年10月28日 (2011. 10. 28)

(51) Int. Cl. F I  
**B 3 2 B** 17/10 (2006. 01) B 3 2 B 17/10  
**C 0 3 C** 27/12 (2006. 01) C 0 3 C 27/12 N  
**C 0 9 D** 11/00 (2006. 01) C 0 9 D 11/00

請求項の数 6 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2007-501912 (P2007-501912)	(73) 特許権者	390023674
(86) (22) 出願日	平成17年3月2日 (2005. 3. 2)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(65) 公表番号	特表2007-526389 (P2007-526389A)		アンド・カンパニー
(43) 公表日	平成19年9月13日 (2007. 9. 13)		E. I. DU PONT DE NEMO
(86) 国際出願番号	PCT/US2005/006653		URS AND COMPANY
(87) 国際公開番号	W02005/085371		アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
(87) 国際公開日	平成17年9月15日 (2005. 9. 15)		ントン、マーケット・ストリート 100
審査請求日	平成20年2月29日 (2008. 2. 29)		7
(31) 優先権主張番号	60/549, 607	(74) 代理人	100082005
(32) 優先日	平成16年3月2日 (2004. 3. 2)		弁理士 熊倉 禎男
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100084009
			弁理士 小川 信夫
		(74) 代理人	100084663
			弁理士 箱田 篤

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 装飾性積層安全ガラス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

画像担持ポリビニルブチラル中間層を含む積層物品であって、前記画像がインクジェット印刷法を用いて前記ポリビニルブチラル中間層の少なくとも1つの表面上に白色インキを印刷することにより被着させた白色顔料粒子を含み、

前記白色顔料インキが前記白色顔料のための少なくとも1種の有機液体および少なくとも1種の分散剤を含むビヒクル中に白色顔料粒子を含む非水性分散液であり、

前記白色顔料インキが、25 で測定して1センチボイズ以上、30センチボイズ未満の粘度を有し、

積層物品が、圧縮剪断試験によって測定された少なくとも1000 p s i の接着強度を有することを特徴とする積層物品。

10

【請求項 2】

画像担持ポリビニルブチラル中間層が2枚のガラスシートに積層されている請求項1記載の積層物品。

【請求項 3】

前記ポリビニルブチラル中間層が、粗面化された1つの表面を有し、ポリビニルブチラル中間層の粗面上にインキがインクジェット印刷されている請求項1又は2記載の積層物品。

【請求項 4】

前記ポリビニルブチラル中間層の粗面が、0.60サイクル/mm ~ 3サイクル/mm

20

mの範囲内の頻度の粗面パターンを有する、請求項3に記載の積層物品。

【請求項5】

前記ビヒクルが、ビヒクルの5～50重量%の濃度で有機液体としてジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(DPMA)を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の積層物品。

【請求項6】

請求項1に記載のポリビニルブチラル中間層の少なくとも1つの表面に白色顔料入りインキをインクジェット印刷する工程と、適する積層基材のシート間に画像担持ポリビニルブチラル中間層を積層する工程とを含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の画像担持ポリビニルブチラル中間層を含む積層物品の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

【関連出願】

本出願は2004年3月2日出願の米国仮特許出願第60/549,607号明細書の利益を主張する。

【0002】

本発明はインクジェット印刷のプロセスによって中間層上に印刷された画像を担持する装飾性積層体に関する。本発明はポリビニルブチラル(PVB)を含む中間層上に画像が印刷された装飾性積層体に特に関連する。本発明は本発明の積層体を作製するために有用であるインキ配合物にも関連する。

20

【背景技術】

【0003】

装飾性積層体は知られており、種々のプロセスによって得られる。DE第29706880号明細書、米国特許第4,968,553号明細書、米国特許第5,914,178号明細書、EP第1129844A1号明細書およびDE第20100717号明細書には、シルクスクリーニング法を経由して装飾性ガラス積層体を製造することが開示されている。中間層上に画像をシルクスクリーンするのは装飾性積層安全ガラスを製造するために非常に時間がかかるとともに高価なプロセスである。装飾性ガラス積層物を製造するプロセスは米国特許第4,173,672号明細書にも記載されている。この特許には、紙上に印刷された画像を熱可塑性フィルムに転写し、その後、転写された画像を担持するフィルムをガラスシート間に積層する転写積層法が記載されている。

30

【0004】

積層安全ガラスに関してPVBおよびポリウレタン上に印刷する「インクジェット」技術の使用は国際公開第0218154号パンフレットで開示されている。インクジェット印刷は知られており、インキ小滴が印刷基材に向けて高速で印刷ヘッドを通して噴射される印刷のための従来のプロセスである。インクジェット技術は、いかなるデジタル画像も基材上に印刷することができるので非常に融通性がある。

【0005】

しかし、インクジェット印刷法を用いてPVB上に直接印刷する1つの欠点は、印刷された画像において劣った画像品質を引き起こしうる粗面パターン( $R_z 30 \sim 60 \mu m$ )をPVB中間層が有することである。粗面パターンは、積層プロセス中に閉じ込められた空気存在によって引き起こされる他の欠陥も気泡もない積層体を得るためにPVB積層プロセスにおいて必要である。しかし、PVB上にインクジェット印刷する時、粗面パターンは斑点および解像度に関して画像品質に影響を及ぼしうる。

40

【0006】

インクジェット印刷に関する従来のプロセスに関わる他の問題は従来のインクジェット法で用いられるインキが原因となって生じる。低粘度のインキは、インクジェットプリンタのプリントヘッドにおける高圧の蓄積およびその後のヘッドの損傷および/または印刷された画像の劣った品質を軽減するために従来のインクジェット印刷法において必要とさ

50

れる。インクジェット印刷は、(a) 圧電印刷法または熱インクジェット印刷法などのドロップオンデマンド(DOD)プロセスまたは(b)連続ドロップインクジェット印刷のいずれかによって従来通り行われる。インクジェット印刷法において低粘度のインキを必要とさせ、好ましくさせる他の要素もある。しかし、インクジェット印刷のために適する従来のインキの使用は熱可塑性中間層上に劣った画像品質をもたらす。劣った画像品質は、積層のために作製されたPVB表面などの粗面上に低粘度のインキが噴霧される時、中間層表面上で高い部分から低い部分に流れるインキが原因となって発生し得る。

#### 【0007】

もう1つの基材上に積層する前に中間層上に画像を印刷することに関わる潜在的なもう1つの問題は、基材と中間層との間の「有効」接着表面積を減らしうる中間層の表面上の着色剤のゆえに中間層と基材との間の接着結合が大幅に弱められうることである。本明細書で用いられる「有効接着表面」は、介在する着色剤層なしに中間層および基材が互いに直接接触している表面積を表現している。積層体の接着力の減少は、安全ガラスとして、または安全ガラスが意図された用途において劣った性能を有する積層体をもたらす。

#### 【0008】

なお更なる問題は、印刷された画像が白色部分とクリア部分(すなわち、基材上にインクジェットされない領域)の両方を必要とする時、熱可塑性ポリマー中間層上にインクジェット印刷することで生じうる。印刷された画像に白色が現れる領域を得るために、現在の実施は、白色熱可塑性シート上に着色インキを印刷することを必要とする。この方式で得られた画像に現れる白色はシート中の添加剤から生じ、白色が印刷された画像に望ましい領域上に白色顔料を印刷することから生じたのではない。これは、クリア(透明)領域が同じ画像中で白色の部分と合わさって望ましい時に実用的な解決法ではない。

#### 【0009】

白色顔料をインクジェット印刷することは既知の方法ではない。より詳しくは、中間層材料上にインクジェット印刷するために適する白色インキ系は知られていない。種々の要素によってインクジェット印刷に関して白色インキ系が問題ありとされるが、1つの問題はインキ分散液中で用いられる白色顔料の粒子サイズがインクジェット印刷のために大きすぎることである。

#### 【0010】

インキが基材上に印刷されていないクリア領域または透明領域に加えて、白色の領域が画像またはテキスト中で観察できるように熱可塑性中間層上に白色インキをインクジェット印刷する方法を有することが、積層の前に熱可塑性中間層上に印刷するための方法において望ましい場合がある。

#### 【0011】

同時に中間層基材上に高品質画像をもたらしつつ、こうした方法を有するとともに積層体強度および破断に対する復元力を維持することが特に望ましい場合がある。

#### 【発明の開示】

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0012】

一態様において、本発明は、白色顔料インキを熱可塑性ポリマー基材材料上にインクジェット印刷する方法であって、前記白色顔料インキが前記白色顔料のための少なくとも1種の有機液体および少なくとも1種の分散剤を含むビヒクル中に白色顔料粒子を含む非水性分散液である方法である。

#### 【0013】

もう1つの態様において、本発明は、熱可塑性ポリマー基材材料上にインクジェット印刷するために適する非水性白色顔料インキ分散液であって、前記白色顔料インキが前記白色顔料のための少なくとも1種の有機液体および少なくとも1種の分散剤を含むビヒクル中に白色顔料粒子を含む非水性分散液である非水性白色顔料インキ分散液である。

#### 【0014】

なおもう1つの態様において、本発明は、画像担持中間層基材を含む積層物品であって

10

20

30

40

50

、前記画像がインクジェット印刷法を用いて前記基材の少なくとも１つの表面上に白色インキ分散液を印刷することにより被着させた白色顔料粒子を含む積層物品である。

【００１５】

なおもう１つの態様において、本発明は、熱可塑性中間層の少なくとも１つの表面上に非水性白色顔料入りインキをインクジェット印刷する工程と、適する積層基材の２つの透明シート間に画像担持中間層を積層する工程とを含む、少なくとも約１０００ｐｓｉの積層体接着強度を有する画像担持積層体を得るための方法であって、前記白色顔料インキが前記白色顔料のための少なくとも１種の有機液体および少なくとも１種の分散剤を含むビヒクル中に白色顔料粒子を含む非水性分散液である方法である。

【発明を実施するための最良の形態】

10

【００１６】

一実施形態において、本発明は、インクジェット印刷法によって熱可塑性中間層材料上に画像を印刷するための方法である。本発明の目的のために適する熱可塑性中間層材料は、インクジェットプリンタを通過するのに十分に柔軟だが十分に硬い従来から知られているあらゆる熱可塑性材料または市販されているあらゆる熱可塑性材料であることが可能である。本発明の実施において印刷基材として有用な適する熱可塑性材料には、ポリウレタン（PUR）；ポリエチレンテレフタレート（PET）などのポリエステル、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリビニルブチラル（PVB）；例えばポリエチレンおよび／またはポリプロピレンなどのポリオレフィンが挙げられる。ポリビニルブチラル（PVB）は本発明の目的のために好ましい。PVBは、例えばButacite（登録商標）という商品名でE. I. DuPont de Nemours & Co. から市販されている。

20

【００１７】

本発明の中間層材料上にインクジェット印刷するのは、好ましくは顔料入りインキを用いて行われる。顔料入りインキは、インキの色堅牢度、熱安定性、エッジ解像力および印刷された基材上での低い拡散率のゆえに好ましい。従来の実施において、顔料は「ビヒクル」と従来から呼ばれている液体媒体に懸濁される。従来通り、ビヒクルは有機液体（有機溶媒）および／または顔料を分散させるために単独でまたは組み合わせで有用である水を含むことが可能である。本発明の実施において用いるために適する顔料は非水性ビヒクル中に分散させることが可能である。本明細書において用いるために適する「非水性」ビヒクルは、その用語が本明細書で用いられる時、特定の有機溶媒を用いる時に「非水性」ビヒクルがある僅少割合（１６重量％以下）で水を含むことが可能であるので、厳密には非水性ではない。従来種々の溶媒が知られており、単独でまたは他の適する溶媒と組み合わせで用いることが可能である。有用であるが、好ましさには劣る溶媒には、例えば、メチルイソブチルケトン（MIBK）、メチルエチルケトン（MEK）、ブチロラクトンおよびシクロヘキサノンが挙げられる。好ましい溶媒には、例えば、プロピレングリコールエーテル；、例えばジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのプロピレングリコールエーテルアセテートおよびエチレングリコールブチルエーテルまたはこれらのいずれかの混合物が挙げられる。特に好ましい実施形態において、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（DPMA）は、顔料入りインキを分散させるために用いることが可能である。約５０重量％までの濃度のDPMAとグリコールエーテルおよび／または他の有機溶媒との混合物も好ましいことが可能である。より好ましくは、溶媒混合物中のDPMAの濃度は約５重量％～約５０重量％、より好ましくは約１５重量％～約４５重量％であることが可能である。

30

40

【００１８】

本発明のインキは、インキの粘度を下げるためにプリントヘッドを加熱する必要なしにインクジェットプリンタの印刷ヘッドを通してインキを噴出できる十分に低い粘度を有する。本発明の実施において、インキ粘度は２５で測定して約３０センチポイズ（cps）未満である。好ましくは、インキ粘度は、２５で約２０cps未満である。より好ましくは、インキ粘度は２５で約１５cps未満であり、最も好ましくは約１２cps未

50

満である。

【0019】

理論に拘束されないで、出願人は、ジェット印刷のために用いられるインキ系が例えばシルクスクリーン印刷法において用いられるインキ系より遙かに低い粘度を有するので、インクジェット印刷システムを用いる画像品質に関わる問題が生じうると考えている。低粘度のインキは、粗いPVB表面の谷に重力によって「流れる」ことが可能である。従って、インキはPVBの表面上の低い領域にインキ溜まりを形成することが可能であり、高い部分に均一に接着しない。従って、低粘度のインキが好ましい一方で、粘度は、画像品質が積層体において劣るか、または印刷プロセス中に霧が発生するほどに低くないのがよい。好ましくは、インキは約1cpsより高い粘度を有する。DOD印刷法に関して、インキは、25で測定して好ましくは約1.5cpsより高い粘度、より好ましくは約1.7cpsより高い粘度、最も好ましくは約1.8cpsより高い粘度を有する。インキの粘度はDuPont Standard Test Methodsに準拠して決定される。

10

【0020】

本発明の実施において用いるために好ましいインキは、画像品質、光堅牢度および耐候性の満足な組み合わせを有する印刷された画像を提供するインキである。更に、本発明の画像担持中間層を導入している積層体は、本明細書で記載された接着特性を有するべきである。本発明の実施により印刷するために用いられる高分子中間層基材の性質および安全ガラスにおける接着力に関する要件のゆえに、適するインキの選択は問題がない訳ではない。本発明の実施において用いるために適するインキは、満足な結果を与えるために基材と適合性であるべきである。

20

【0021】

伝統的に、顔料は、高分子分散剤または界面活性剤などの分散剤によってビヒクル中で分散液に安定化される。より最近、本発明の実施において用いるために適するいわゆる「自己分散性」顔料または「自己分散」顔料（以後「SDP」）が開発されてきた。SDPは伝統的な分散剤を使用せずに水性ビヒクル中で分散可能である。本発明の顔料粒子は幾つかの方法により安定化してもよい。顔料粒子は、例えば国際公開第01/94476号パンフレット（完全に記載されたかのようにすべての目的のために本明細書に引用して援用する）に記載された表面処理によって自己分散性にすることが可能であるか、または顔料粒子は伝統的な方法で分散剤による処理によって安定化することが可能であるか、あるいは顔料は表面処理と伝統的な処理のある組み合わせによって分散させることが可能である。

30

【0022】

好ましくは、伝統的な分散剤を用いる時、分散剤はランダム高分子分散剤または構造化高分子分散剤であることが可能である。好ましいランダムポリマーには、アクリルポリマーおよびスチレンアクリルポリマーが挙げられる。しかし、AB、BABおよびABCブロックコポリマー、分岐ポリマーおよびグラフトポリマーを含む構造化分散剤が最も好ましい。幾つかの有用な構造化ポリマーは、米国特許第5,085,698号明細書、EP第A-0556649号および米国特許第5,231,131号明細書で開示されている。これらの特許は完全に記載されたかのようにすべての目的のために本明細書に引用して援用する。例えば、Dispersbyk（登録商標）2000およびDispersbyk（登録商標）2001などの市販されている分散剤を用いることが可能である。

40

【0023】

本発明の実施における重要なパラメータは、画像を上印刷されるべき粗い中間層表面の頻度である。粗面の頻度は側面計のデータから得られるデータを用いて計算することが可能である。本発明の実施において、適する頻度は約0.60サイクル/mmより高い。頻度が約0.60サイクル/mm～約3サイクル/mmの範囲内であることが好ましい。より好ましくは、頻度は約0.75～約2.9サイクル/mmの範囲内、最も好ましくは約0.85～約2.5サイクル/mmの範囲内である。上限より高いと、画像品質の大幅

50

な改善を認めることができない。下限より低いと、画像品質は劣る場合がある。

【0024】

もう1つの実施形態において、本発明は、本発明の画像担持熱可塑性中間層を含む積層体である。中間層は、例えば、ガラスまたはポリカーボネートなどの種々の透明基材と合わせて積層することが可能である。好ましくは、画像担持中間層シートは、少なくとも2枚のガラスシートの間に積層される。中間層の他の層は、例えば、ガラス / 「従来のPVB」 / 「印刷されたPVB」 / ガラス積層体（ここで、印刷されたPVB表面は従来のPVB中間層表面に接触している）のように画像担持中間層とガラスの間に配置することが可能である。画像担持中間層はガラスに直接積層することも可能である。従来の積層技術は本発明の積層体を得る際に有用で効果的である。

10

【0025】

いずれの場合においても、本発明の積層体は、従来の積層体または非装飾性積層体に匹敵する接着強度を有する。圧縮剪断試験によって測定された本発明の積層体の接着力は、少なくとも1000psiである。好ましくは、圧縮剪断強度は約1400～約2600psiである。より好ましくは、本発明の積層体の接着力は、約1450psi～約2575psiの範囲内、なおより好ましくは約1740psi～約2540psiの範囲内である。最も好ましくは、積層体は約1800psi～約2520psiの接着強度を有する。本発明の積層体は、従来（すなわち、非装飾性）の積層ガラスを用いるあらゆる用途で用いることが可能である。しかし、安全ガラスとしての従来の用途に加えて、本発明の積層体は、ピクチャウィンドウ、装飾性カウンタートップ、グラフィックアート、画像担持ストアフロントウィンドウ、会社のロゴを担持するディスプレイ、広告媒体および／または画像を担持する透明積層体が必要でありうる他のあらゆる用途などの装飾性物品として用いることが可能である。本発明の実施において、画像は、例えば、図面、写真、テキスト、グラフィックデザイン、色のパターン、シンボルおよび／または類似の例などの、基材上にデジタル化し、インクジェット印刷することができる目視認識できるあらゆるパターンとして定義することが可能である。

20

【0026】

本発明の積層体は、例えば、ガラスまたはポリカーボネートなどの安全ガラスまたは安全窓を製造するために有用な画像担持中間層および既知材料から得ることが可能である。中間層の他の成分への積層は従来の積層技術を用いて実行することが可能である。例えば、画像担持中間層は、気泡が除去できるか、または気泡が積層物品中に閉じ込められることを防ぐことができる条件下で高温および高圧で2枚のガラスシート間に中間層をプレスすることによりガラスに積層することが可能である。

30

【0027】

もう1つの実施形態において、本発明は本明細書に記載された方法により上に印刷された画像担持中間層シートである。本発明の印刷された中間層シートはPET、PURおよび／またはPVBなどの適する他の中間層材料と合わせて積層して、積重ね中間層を得ることが可能であり、それは次に、例えばガラスまたはポリカーボネートなどの本発明の適する基材と合わせて積層することが可能である。

【0028】

本発明のもう1つの実施形態において、第2の中間層シートは一次画像担持層と積層基材との間に置かれ、ここで、第2の層は印刷された画像を担持することが可能であるか、または例えばレッド、グリーン、ブルーまたはホワイトなどの半透明のあらゆる一体色であることが可能である。

40

【0029】

本発明の白色顔料インキは、従来のインクジェット印刷装置を用いてインクジェット印刷されるべく十分に小さい粒子サイズに粉砕できる認識可能なあらゆる白色顔料であることが可能である。例えば、二酸化チタンは、それを十分に粉砕し、その後、インクジェット印刷のために安定な白色顔料インキを提供するビヒクルに分散させるならば、用いることが可能である。本発明の好ましい実施形態において、乾燥二酸化チタン粉末は、インキ

50

系に水を添加せずにインキビヒクルに直接分散させることが可能である。

【0030】

好ましくは、適する量の白色顔料をビヒクルに分散させて、インクジェット印刷プロセス中に基材表面上に十分な顔料を提供する。顔料レベルが低すぎる場合、付着の深さは基材表面を覆うのに十分ではなく、基材は基材表面上の顔料を通して透けて見える。顔料濃度が高すぎる場合、インキの粘度は高すぎてインクジェット印刷法において用いることができない場合がある。好ましくは、顔料は約1pph(pphは100部当たりの部を表す)~40pphの量で分散される。より好ましくは、顔料は、約5pph~約35pph、なおより好ましくは約10pph~約30pphの量で分散される。

【0031】

本発明のインキを用いてインクジェット印刷された画像は、従来のインクジェット印刷装置、最も特にプリントヘッドを用いて得ることが可能である。本発明の実施において用いるために適するプリントヘッドには、例えば、圧電印刷、熱インクジェット印刷および連続滴印刷のために設計されたプリントヘッドが挙げられる。圧電印刷プロセスのために有用な印刷ヘッドは、例えば、Epson、Seiko-Epson、XAARおよびXAAR-Hitachiから入手することができ、本発明の実施において用いるために適することが可能である。熱インクジェット印刷のために有用な印刷ヘッドは、例えば、Hewlett-PackardおよびCanonから入手することができ、本発明の実施において用いるために適し得る。連続滴印刷のために適する印刷ヘッドは、例えば、IrisおよびVideo Jetから入手することができ、本発明の実施において用いるために適し得る。

【実施例】

【0032】

本発明を例示するために以下の実施例を提示する。実施例は、いかにしても本発明の範囲を限定することを意図していない。

【0033】

試験方法

粘度はBrookfield DV-II+粘度計で測定した。小さいサンプルアダプター(サンプルを入れるジャケット付き容器)および00スピンドルを用いてサンプルを処理した。水浴を用いて、25℃で小さいサンプルアダプターのジャケットを通して水を再循環させた。各サンプルを60rpmで処理し、少なくとも5分保持して、サンプルが25℃で平衡になるとともに、サンプル中に存在する場合がある一切の気泡を逃がすのに十分な時間にわたってスピンドルの回転を与えることを可能にした。分析のために用いたサンプルサイズは約18mLであった。

【0034】

表面粗さ、Rzは、ISO-R468に記載されたように10点平均粗さから決定され、マイクロメートルで表現される。表面粗さは、Mahr Federal(Providence, RI)表面分析計を用いて測定される。表面模様頻度は、側面計データの距離に対する自己相関関数のグラフを作成することにより表面分析計データから計算する。自己相関データは高速フーリエ変換によって分析される。表面模様の報告された頻度はメジアン頻度である。

【0035】

圧縮剪断接着力試験

積層体の接着力(圧縮剪断強度の表現で与えられる)は圧縮剪断試験によって決定される。圧縮剪断強度は、積層体を2.54cm×2.54cmの6つのチップに鋸で切ることで決定される。チップを治具内に45度で保持し、圧縮試験計器を用いて0.25cm/分の速度でチップ上に力を加える。ガラス-PVB結合の凝集破壊を引き起こすための力の量が積層体の圧縮剪断強度である。

【0036】

一般的なインキ調製方法

インキの１００グラムのサンプルを次の通り調製する。

２５０ｍｌボトルに溶媒および分散剤を投入し、分散剤が溶媒に完全に溶解するまで成分を混合する。白色顔料を容器にゆっくり添加し、よく混合した。混合物にジルコニウム媒体（０．８～１．０ミル）を添加する。その後、容器をロールミル上に置き、ミルの速度を２００ｒｐｍに調節する。インキを特定の時間にわたり粉碎する。１マイクロメートルの濾紙を用いる濾過によってインキを媒体から分離する。その後、インキの物理的特性を分析する。溶媒（インキビヒクル）を次の通り以下で略称する。ジプロピレングリコールメチルエーテル（ＤＰＭ）、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート（ＤＰＭＡ）、トリプロピレングリコールプロピルエーテル（ＴＰｎＰ）、ジプロピレングリコールプロピルエーテル（ＤＰｎＰ）、トリプロピレングリコールメチルエーテル（ＴＭＰ）。

10

#### 【００３７】

##### 実施例１～５

示した量で表１の成分を用いて一般手順によりインキを調製した。各実施例の混合物を１２時間にわたり粉碎した。実施例１および３～５は良好な濾過性を示した。実施例２は劣った濾過性を有していた。インキは、中程度から良好な安定性を有していた。各々の噴出性を試験した時優れていた。すなわち、印刷ヘッドからインクジェットする優れた能力。

#### 【００３８】

##### 実施例６～１３

20

示した量で表１の成分を用いて一般手順によりインキを調製した。各実施例の混合物を２４時間にわたり粉碎した。実施例６および８～１３は良好な濾過性を示した。実施例７は劣った濾過性を有していた。インキは、中程度から良好な安定性を有していた。各々はすぐれた噴出性を有していた。

#### 【００３９】

表１

実施例	顔料 (pph)	インキビヒクル (pph)	分散剤 (pph)	粘度 (CPS)
1	R700 (25)	DPM (65)	D2001 (10)	7.05
2	R700 (25)	DPM (65)	D2000 (10)	7.88
3	R700 (25)	PPE (16.25)/DPM (48.75)	D 2001 (10)	10.30
4	TS-6200	DPM (65)	D 2001 (10)	6.83
5	TS-6200	DPM (65)	D 2001 (10)	7.00
6	R700 (25)	DPM (73)	D 2001 (2)	4.88
7	R700 (25)	DPMA (73)	D 2001 (2)	4.53
8	R700 (25)	TPnP (73)	D 2001 (2)	9.20
9	R700 (25)	DPnP (73)	D 2001 (2)	5.53
10	R700 (25)	DPnP (54.8) / DPMA (18.3)	D 2001 (2)	4.52
11	R700 (25)	DPM (58.5) / TPM (6.5)	D 2001 (10)	7.35
12	R700 (25)	DPM (58.5) / PPH (6.5)	D 2001 (10)	8.22
13	R700 (25)	DPM (65)	D 2001 (10)	6.84

30

40

R 7 0 0 は、アルミニウム処理され、０．３％のトリメチロールプロパン（ＴＭＰ）を有するＴｉＯ<sub>2</sub>であり市販されている。

ＴＳ－６２００は、アルミニウム処理ならびにシリカ湿式処理され、クエン酸およびＴＭＰを有するＴｉＯ<sub>2</sub>であり市販されている。

Ｄ２０００はＤｉｓｐｅｒｓｂｙｋ ２０００である。

Ｄ２００１はＤｉｓｐｅｒｓｂｙｋ ２００１である。

50



## 【 0 0 4 0 】

10

表 2

実施例	顔料 (pph)	インキビヒクル (pph)	分散剤 (pph)	粘度 (CPS)	粒子 サイズ (nm)	インキ 安定性
14	R700 (20) P-25 (5)	DPM (72.8) DPMA (0.0)	D2001 (2.2)	6.7	289.4	良
15	R700 (20) P-25 (5)	DPM (63.5) DPMA (9.1)	D2001 (2.2)	5.5	276.0	良
16	R700 (20) P-25 (5)	DPM (54.6) DPMA (18.2)	D2001 (2.2)	5	256.2	良
17	R700 (20) P-25 (5)	DPM (45.5) DPMA (27.3)	D2001 (2.2)	4.8	249.8	良
18	R700 (20) P-25 (5)	DPM (36.4) DPMA (36.4)	D2001 (2.2)	4.8	257.7	良
19	R700 (20) P-25 (5)	DPM (18.2) DPMA (54.6)	D2001 (2.2)	EEE*	336.0	劣る
20	R700 (20) P-25 (5)	DPM (9.1) DPMA (63.5)	D2001 (2.2)	EEE*	343	劣る
21	R700 (20) P-25 (5)	DPM (0) DPMA (72.8)	D2001 (2.2)	EEE*	494.8	劣る

20

30

P - 2 5 ・ T i O<sub>2</sub> は、 D e g u s s a から入手できるナノ T i O<sub>2</sub> である。

\* 粘度は高すぎて ( > 1 0 c p s ) 用いた試験条件下で決定できなかった。

実施例 1 4 は、 0 % D P M A および 1 0 0 % D P M ( 溶媒比 ) である。

実施例 2 1 は、 1 0 0 % D P M A および 0 % D P M である。

## 【 0 0 4 1 】

J V 3 プリンタを用いて実施例 1 6 のインキを P V B 上で印刷した。白色インキを単色で、そして 2 つの異なるモードで他の色と組み合わせて印刷した。

モード 1 : 白色インキを最初に印刷し、次に色 ( C M Y K ) をその上に印刷した ( オーバープリントした ) 。

40

モード 2 : 白色インキを他の色 ( C M Y K ) と同時に印刷した。

接着力 ( p s i ) を測定した。結果を表 3 にまとめている。

## 【 0 0 4 2 】

表 3

色	単色	モード1	モード2
白色 (50%付着率)	2920		
白色 (100%付着率)	2511		
シアン	2285	2330	2031
マゼンタ	2375	2024	1881
イエロー	2247	2177	2039
ブラック	2589	2400	2249

10

## 【 0 0 4 3 】

表 4

異なる  $TiO_2$  粒子サイズの粘度比較

実施例	顔料 (pph)	インキビヒクル (pph)	分散剤 (pph)	元の粘度 (CPS)	元の粒子 サイズ (nm)
22	R700	DPM (54.6) DPMA (18.2)	D2001 (2.2)	5.0	256.2
23	R796	DPM (54.6) DPMA (18.2)	D2001 (2.2)	4.8	274.8
24	TS 6200	DPM (54.6) DPMA (18.2)	D2001 (2.2)	5.0	305.3

20

## 【 0 0 4 4 】

表 4 の異なる  $TiO_2$  粒子に対する元の粘度データに類似性があるにもかかわらず、R 7 0 0 は、より小さい粒子サイズのゆえに好ましい。

30

## 【 0 0 4 5 】

インキを一般手順により調製し、粘度および  $TiO_2$  の粒子サイズを測定した。インキを 7 0 で 1 4 日にわたりオープンに入れた後、物理的特性を二回目について測定した。結果を表 5 に示している。D P M A がインキの溶媒含有率の 5 0 % 未満であるので、インキの安定性は良好である。

## 【 0 0 4 6 】

表 5

白色インキの安定性

実施例	顔料 (pph)	インキビヒクル (pph)	分散剤 (pph)	元の粘度 (CPS)	元の粒子サイズ (nm)	オープン熟成後の粘度	オープン熟成後の粒子サイズ
22	R700 (35)	DPM (56.2) DPMA (6.2)	D2001 (2.6)	5.71	160	4.9	219.8
23	TS 6200 (35)	DPM (56.2) DPMA (6.2)	D2001 (2.6))	5.76	207.7	5.71	254.1
24	R706 (35)	DPM (56.2) DPMA (6.2)	D2001 (2.6)	5.8	208.3	5.78	225.4
25	R700 (35)	DPM (62.4)	D2001 (2.6)	6.26	209.5	6.04	206.0
26	R700 (35)	DPM (56.2) TPnP (6.2)	D2001 (2.6)	6.7	220.1	5.72	210.1
27	TS 6200 (35)	DPM (56.2) TPnP (6.2)	D2001 (2.6)	6.6	228.4	6.39	227.7
28	R706 (35)	DPM (56.2) TPnP (6.2)	D2001 (2.6)	6.49	227.6	6.56	218.8
29	R700 (35)	DPM (50.0) DPMA (6.2) TPnP (6.2)	D2001 (2.6)	6.11	212.1	5.96	212.9

10

20

## 【 0 0 4 7 】

実施例 3 0 および 3 1 ならびに比較例 C 1

実施例 1 1 のインキを 1 0 0 % 付着率でおよび 5 0 % 付着率でも P V B のシート上に印刷し、シートをガラスに積層した。比較例は白色インキによる付着率 0 % であった。接着力を測定した。それを表 6 に示している。

## 【 0 0 4 8 】

実施例 3 2 および 3 3 および比較例 C 2

実施例 1 2 のインキを 1 0 0 % 付着率でおよび 5 0 % 付着率でも P V B のシート上に印刷し、シートをガラスに積層した。比較例は白色インキによる付着率 0 % であった。接着力を測定した。それを表 6 に示している。

30

## 【 0 0 4 9 】

実施例 3 4 および 3 5 および比較例 C 3

実施例 1 3 のインキを 1 0 0 % 付着率でおよび 5 0 % 付着率でも P V B のシート上に印刷し、シートをガラスに積層した。比較例は白色インキによる付着率 0 % であった。接着力を測定した。それを表 6 に示している。

## 【 0 0 5 0 】

表 6

実施例	付着率 (%)	接着力 (psi)
30	100	1440
31	50	2468
C1	0	2355
32	100	1345
33	50	2340
C2	0	2325
34	100	1491
35	50	2354
C3	0	2397

40

50

次に、本発明の好ましい態様を示す。

1. 白色顔料インキを熱可塑性ポリマー基材材料上にインクジェット印刷する方法であって、前記白色顔料インキが前記白色顔料のための少なくとも1種の有機液体および少なくとも1種の分散剤を含むビヒクル中に白色顔料粒子を含む非水性分散液である方法。
2. 前記白色顔料は二酸化チタン (  $\text{TiO}_2$  ) である、上記1に記載の方法。
3. 前記分散液は約500nm未満のサイズを有する  $\text{TiO}_2$  粒子を含む、上記2に記載の方法。
4. 前記分散液は約100nm～約400nmの範囲内の  $\text{TiO}_2$  粒子を含む、上記3に記載の方法。
5. 前記分散液は約200nm～約300nmの範囲内の  $\text{TiO}_2$  粒子を含む、上記4に記載の方法。 10
6. 前記ビヒクルは全ビヒクル濃度の約50%以下の濃度でジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート ( D P M A ) を含む、上記5に記載の方法。
7. 前記 D P M A は前記ビヒクルの約5～約50%を構成する、上記6に記載の方法。
8. 前記 D P M A は前記ビヒクルの約15～約45%を構成する、上記6に記載の方法。
9. 熱可塑性ポリマー基材材料上にインクジェット印刷するために適する非水性白色顔料インキ分散液であって、前記白色顔料インキが前記白色顔料のための少なくとも1種の有機液体および少なくとも1種の分散剤を含むビヒクル中に約1pph ( p p h は100部当たりの部を表す ) ～約40pphの白色顔料粒子を含む非水性分散液である非水性白色顔料インキ分散液。 20
10. 約5pph ( p p h は100部当たりの部を表す ) ～約35pphの前記白色顔料粒子を含む、上記9に記載の分散液。
11. 約10pph ( p p h は100部当たりの部を表す ) ～約30pphの前記白色顔料粒子を含む、上記10に記載の分散液。
12. 前記ビヒクルは全ビヒクル濃度の約50%までの量で D P M A を含む、上記11に記載の分散液。
13. 前記ビヒクルは約5%～約50%の D P M A を含む、上記12に記載の分散液。
14. 前記ビヒクルは約15%～約45%の D P M A を含む、上記13に記載の分散液。
15. 前記白色顔料粒子は約500nm未満の範囲内のサイズを有する  $\text{TiO}_2$  粒子を含む、上記14に記載の分散液。 30
16. 前記分散液は約100nm～約400nmの範囲内の  $\text{TiO}_2$  粒子を含む、上記15に記載の分散液。
17. 前記分散液は約200nm～約300nmの範囲内の  $\text{TiO}_2$  粒子を含む、上記15に記載の分散液。
18. 画像担持熱可塑性中間層基材を含む積層物品であって、前記画像がインクジェット印刷法を用いて前記基材の少なくとも1つの表面上に白色インキ分散液を印刷することにより被着させた白色顔料粒子を含む積層物品。
19. 前記白色顔料粒子は約500nm未満の範囲内のサイズを有する  $\text{TiO}_2$  粒子を含む、上記18に記載の積層体。
20. 前記白色顔料粒子は約100nm～約400nmの範囲内のサイズを有する、上記19に記載の積層体。 40
21. 前記白色顔料粒子は約200nm～約300nmの範囲内のサイズを有する、上記20に記載の積層体。
22. 前記熱可塑性中間層基材は、ポリウレタン ( P U R ) 、ポリエステル、ポリ塩化ビニル ( P V C ) 、ポリオレフィンおよびポリビニルブチラル ( P V B ) からなる群から選択されたポリマーから得られる、上記21に記載の積層体。
23. 前記熱可塑性中間層は P U R ポリマーまたは P V B ポリマーである、上記22に記載の積層体。
24. 熱可塑性中間層の少なくとも1つの表面上に非水性白色顔料入りインキをインクジェット印刷する工程と、適する積層基材のシート間に画像担持中間層を積層する工程とを 50

含む、少なくとも約 1 0 0 0 p s i の積層体接着強度を有する画像担持積層体を得るための方法であって、前記白色顔料インキが前記白色顔料のための少なくとも 1 種の有機液体および少なくとも 1 種の分散剤を含むビヒクル中に白色顔料粒子を含む非水性分散液である方法。

---

フロントページの続き

(74)代理人 100093300

弁理士 浅井 賢治

(74)代理人 100114007

弁理士 平山 孝二

(72)発明者 エルワキル ハムディー エイ

アメリカ合衆国 デラウェア州 19707 ホクシン リヴァンデル コート 10

審査官 中野 孝一

(56)参考文献 特開昭60-118767(JP,A)

特開昭60-092368(JP,A)

特開昭59-041370(JP,A)

特開2004-059627(JP,A)

特開2004-059395(JP,A)

特開2004-002055(JP,A)

国際公開第2004/011271(WO,A1)

特表2005-523866(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D11/00-11/20、

C03C27/00-27/12、

B32B17/10